

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ Pd – СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Э.А. Христич, студент, *В.К. Хлебников, студент, Т.М. Буслаева, профессор,
*Л.И. Богуславский, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

*кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: elusya007@rambler.ru

Победитель конкурса молодых ученых «Нanomатериалы для водородной энергетики» в рамках Международного научно-технического семинара «Водородная энергетика, как альтернативный источник энергии»

Описан метод получения наноматериалов в неравновесном переходном слое, возникающем при приведении в контакт двух различных по своей химической природе смешивающихся жидкостей. Метод апробирован для получения Pd-содержащих наночастиц контролируемого размера, которые будут в дальнейшем использованы для получения электрокатализаторов. Предложенный метод не предполагает применения поверхностно-активных добавок, модифицирующих поверхность, что является ключевым моментом в процессах синтеза катализаторов. Рассмотрено влияние различных факторов на размер частиц диацетата палладия(II), образующихся в переходном слое на границе раздела вода – тетрагидрофуран (ТГФ).

Platinum metals and their compounds are now widely used as catalysts for water electrolysis and fuel cells. We propose a new approach to the synthesis of nanoparticles. As model experiment we realized synthesis of palladium diacetate nanoparticles of controlled size. As special condition for new phase grow was chosen far from equilibrium boundary between two liquids [2]. Under this condition gradient of chemical potential the water - tetrahydrofuran (THF) interface was a powerful regulating factor of the palladium diacetate (II) particle size.

Ключевые слова: неравновесная система вода-тетрагидрофуран, градиент химического потенциала, граница раздела фаз, диацетат палладия(II), наночастицы.

Key words: hydrogen energy, palladium diacetate, tetrahydrofuran, interface, gradient of chemical potential, nanoparticles.

ВВЕДЕНИЕ

Платиновые металлы и их соединения в настоящее время широко используют в качестве катализаторов электролиза воды и в топливных элементах. Развитие техники и технологий требует постоянного улучшения качества материалов, в частности, свойств катализаторов. Хорошо известно [1–4], что наноразмерные соединения платиновых металлов обладают лучшими каталитическими свойствами.

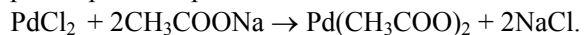
Нами предложен специальный подход к получению наночастиц, который будет продемонстрирован на примере синтеза наночастиц диацетата палладия(II) контролируемого размера на неравновесной межфазной границе при контакте и последующем смешении двух жидкостей различной химической природы. Именно на этой границе возникают условия, способствующие возникновению новой фазы из компонентов, растворенных в разных фазах. Необходимо подчеркнуть, что ранее граница раздела фаз уже была использована для синтеза наночастиц микронного размера [5], однако основным приемом в качестве регулятора процесса служило использование ингибиторов процесса кристаллизации [6] или поверхностно-активных добавок, адсорбирующихся на поверхности растущей фазы [7].

В отличие от предыдущих исследований в данной работе никакие добавки в систему, генерирующую наночастицы, не вносились, изме-

нялся только градиент химического потенциала на границе раздела вода – ТГФ, возникающий в первый момент смешения компонентов по отдельности растворенных в воде и ТГФ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формально процесс, который приводит к образованию дисперсии диацетата палладия(II), осуществляется при сливании раствора PdCl_2 (ТУ 6–09–2025–86) в смешанном растворителе ($\text{H}_2\text{O} + \text{ТГФ}$) – раствор А (метод №1) или в чистом тетрагидрофуране без примеси воды (метод №2) – с водным раствором ацетата натрия CH_3COONa (ТУ 6–09–08–1969–88) – раствор Б – по реакции:



Метод №1. Концентрации и объемы исходных растворов при получении суспензий частиц диацетата палладия по методу №1 даны в табл. 1. Проведено четыре серии опытов. Во всех опытах процесс получения дисперсии диацетата палладия сводился к смешению растворов А и Б. Для раствора А варьировали объемную долю воды в смешанном растворителе, поддерживая концентрацию PdCl_2 в растворе постоянной и равной $C_1^* = 0.005$ моль/л. Концентрация ацетата натрия в растворе Б во всех экспериментах составляла 0.01 моль/л. Таким образом, общая концентрация CH_3COONa в конечном растворе после сливания обоих компонентов (А и Б) также оставалась постоянной: $C_2^* = 0.05$ моль/л.

Таблица 1. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц диацетата палладия *методом №1*.

№ опыта	РАСТВОР А			РАСТВОР Б			
	$C_{Pd^{2+}}$, моль/л	V_{PdCl_2} , мл	C_1^* , моль/л	$V_{ТГФ}$, мл	V_{CH_3COONa} , мл	$C_{CH_3COO^-}$, моль/л	C_2^* , моль/л
1	0.010	1.50	0.0025	1.50	3.00	0.010	0.05
2	0.015	1.00	0.0025	2.00	3.00	0.010	0.05
3	0.021	0.70	0.0025	2.30	3.00	0.010	0.05
4	0.036	0.42	0.0025	2.58	3.00	0.010	0.05

Метод №2. Первоначально готовили насыщенный раствор хлорида палладия в безводном ТГФ. Для этого в емкость объемом 50 мл вносили 25 мл ТГФ и добавляли порошок дихлорида палладия до образования насыщенного раствора. Раствор отстаивали в течение 30 дней, после чего отфильтровывали нерастворившийся осадок. После удаления остатка из маточного раствора отбирали пробы объемом 3 мл каждая. Концентрацию раствора диацетата палладия в ТГФ определяли как отношение разности масс стеклянной пластинки до и после нанесения на нее определенного объема рас-

вора $Pd(CH_3COO)_2$ и последующего удаления растворителя к взятому объему. Для хлорида палладия она составила $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Данные об исходных растворах представлены ниже в табл. 2.

Размер частиц диацетата палладия определяли с помощью анализатора Delsa Nano (Beckman Coulter, Germany), в котором реализуется принцип динамического рассеяния света (ДРС), позволяющий определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света [8, 9].

Таблица 2. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц диацетата палладия *методом №2*.

№ опыта	$C_{Pd^{2+}}$, моль/л	V_{PdCl_2} , мл	$C_{Pd^{2+}(общ.)}$, моль/л	V_{CH_3COONa} , мл	$C_{CH_3COO^-}$, моль/л	$C_{CH_3COO^-(общ.)}$, моль/л
1	0.005	3.00	0.0025	3.00	0.010	0.0050
2	0.005	3.00	0.0033	1.50	0.010	0.0030
3	0.005	3.00	0.0038	1.00	0.010	0.0025
4	0.005	3.00	0.0043	0.50	0.010	0.0014

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При соприкосновении двух фаз – смеси вода – ТГФ, содержащей растворенную соль $PdCl_2$, с водной фазой, содержащей раствор ацетата натрия, происходит их смешение, сопровождающееся возникновением турбулентности за счет изменения свободной энергии смешения и приводящее к образованию диссипативных структур. Такие явления достаточно давно известны в гидродинамике и, в зависимости от конкретных условий, обсуждаются в терминах эффекта Марангони [10–12], ячеек Бернара [12]. Такие же процессы происходят и при смешении чистого тетрагидрофурана, содержащего дихлорид палладия, с водным раствором ацетата натрия. Мы предполагали, что данные явления играют существенную роль в процессе образования частиц на межфазной границе. Для проверки данной гипотезы мы провели ряд опытов, в которых варьировали соотношение водной и органической фаз.

Как уже отмечалось ранее, мы использовали два метода получения частиц. Отметим, что характер зависимости размера частиц, полученных двумя методами, одинаков (рис. 1 и рис. 2),

зато наблюдаются различия в размере частиц. Результаты исследования распределения полученных частиц диацетата палладия по размерам показали, что размер частиц, образующихся в переходном слое, существенно зависит от содержания воды в исходной смеси $H_2O + ТГФ$ (до введения раствора ацетата натрия). Увеличение объемной доли воды в смеси от 14% до 50% приводит к увеличению минимального размера частиц от 17 до 515 нм.

Определенное влияние на размер частиц оказывает объем вводимого водного раствора ацетата натрия. Действительно, если к смеси вода – ТГФ, характеризующейся неизменным соотношению $[H_2O]/[ТГФ] = 0.7$ приливать разное количество 10^{-2} моль/л раствора ацетата натрия: (1 мл, 2 мл и т.д.) размер образующихся частиц диацетата палладия растёт (рис. 1).

Еще одним важным фактором, влияющим на размер частиц, является концентрация палладия в исходном растворе. Уменьшение концентрации палладия в исходной смеси от $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л до $0.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к уменьшению размера частиц от 200 – 300 нм до 160 нм (рис. 1).

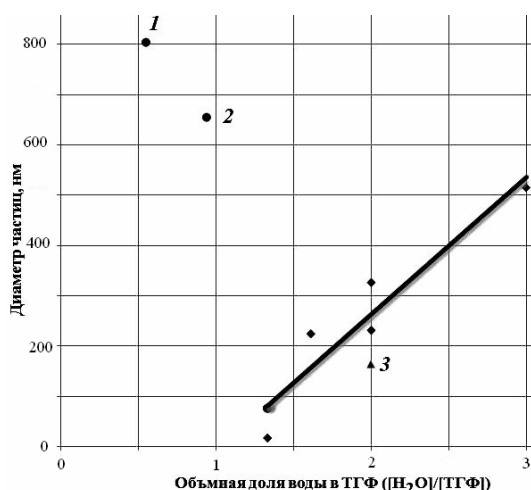


Рис. 1. Зависимость размера частиц диацетата палладия, полученных *методом №1*, от объемной доли воды в ТГФ в общей системе.

Таким образом, мы имеем дело с реальной многокомпонентной системой, и параметры каждого из компонентов влияют на размер частиц и, возможно, на другие свойства, которые пока не исследованы.

Изменение данных параметров влияет на процессы, происходящие на границе раздела фаз во время смешения воды и тетрагидрофурана, таким образом, можно говорить об их влиянии на образование частиц на межфазной границе.

Распределение размеров частиц, образующихся на межфазной поверхности, во всех случаях бифазно с большой разницей в раз-

мерах (рис. 3). Фракция, содержащая максимальное (>99%) число частиц, состоит из набора частиц наименьшего диаметра, которые забирают себе основную часть работы на образование суммарной границы раздела фаз мелких частиц с жидкой фазой. По всей вероятности, первичными являются самые мелкие частицы, а более крупные образования есть результат вторичных процессов агрегации.

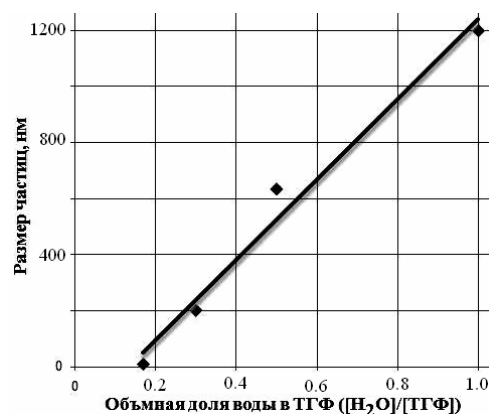


Рис. 2. Зависимость размера частиц диацетата палладия, полученных *методом №2*, от объемной доли воды в ТГФ в общей системе.

ВЫВОДЫ

Разработан метод получения наночастиц на межфазной поверхности вода – ТГФ. Установлено, что изменяя концентрации компонентов в системе, объемы вводимых растворителей можно существенным образом менять размер образующихся частиц вплоть до 17 нм.

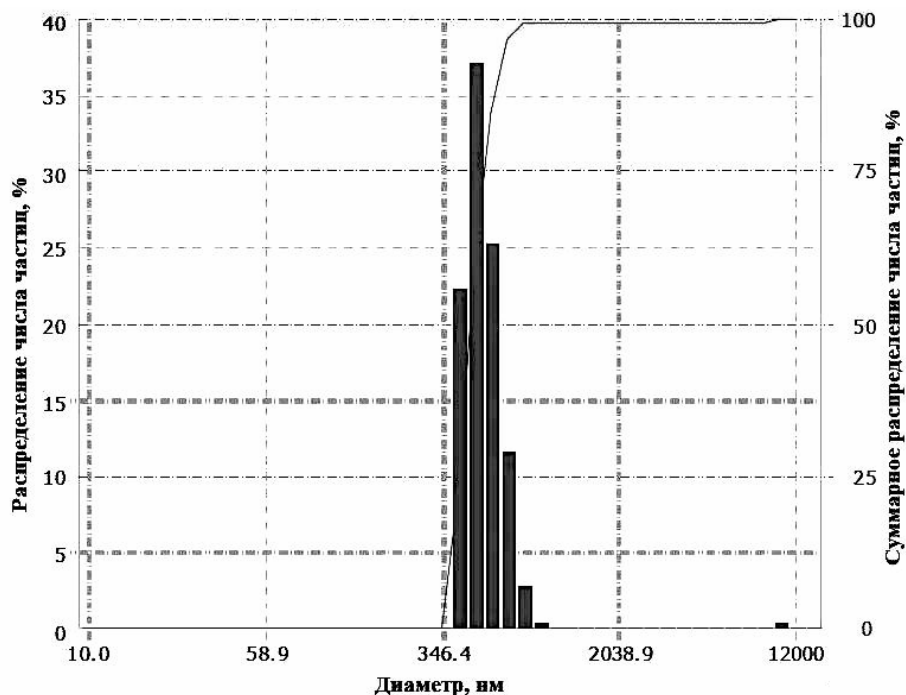


Рис. 3. Распределение по размеру частиц диацетата(II) палладия, полученных при сливании 1.5 мл 10^{-2} моль/л водного раствора PdCl_2 и 1.5 мл ТГФ с последующим добавлением 3 мл 10^{-2} моль/л водного раствора ацетата натрия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ren, L. Z. Suzuki coupling reactions catalyzed by poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) bromide stabilized palladium nanoparticles in aqueous solution / L. Z. Ren, L. J. Meng // *Express Polymer Letters*. – 2008. – Vol. 2, № 4 – P. 251–255.
2. Facile Aqueous-phase Synthesis of uniform Palladium Nanoparticles of various shapes and sizes / Y. Piano [et al.] // *Jour. Small* – 2009. – Vol. 3, № 2 – P. 255–260.
3. Pd/SiO₂ catalysts^synthesis of Pd nanoparticles with the controlled size in mesoporous silicas / I. Yuranov [et al.] // *J. Of molecular catalysis A: Chemical*. – 2003. – № 192. – P. 239–251.
4. Radiolytic synthesis of Pd-M (M=Ag, Ni and Cu)/C catalyst and their use in Suzuki-type and Heck-type reaction / S. Kim [et al.] // *J. Of industrial and engineering chemistry*. – 2008. – № 14. – P. 449–456.
5. Self-Assembly of Microscale Objects at a Liquid/Liquid Interface through Lateral Capillary Forces / N. Bowden [et al.] // *Langmuir*. – 2001. - №17. – P. 1757–1765.
6. Morphology of barium sulfare synthesized with barium(II)-aminocarboxylate chelating precursors/ A. Uchida [et al.] // *Cryst. Eng. Comm.* – 2001. – № 5 – P. 1– 6
7. On the morphology of SrCO₃ crystals grown at the interface between two immiscible liquids / S. Reddy [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 26, № 3. – P. 283–288.
8. Brown, W. *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications* / W. Brown. – Oxford : Clarendon Press, 1993. – 285 p.
9. Pike, E. R. *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy* / E. R. Pike, J. B. Abbiss. – Kluwer Academic Publishers, 1997. – 147 p.
10. Impact of Marangoni instabilities on the fluid dynamic behavior of organic droplets / M. Wegener [et al.] // *International J. of heat and mass transfer*. – 2009. – № 52. – P. 2543–2551.
11. Wegener, M. Mass transfer enhancement through Marangoni instabilities during single drop formation / M. Wegener, A. Paschedag, M. Kraume // *International J. of heat and mass transfer*. – 2009. – № 52. – P. 2673–2677.
12. Santiago-Rosanno, M. On the spreading of partially miscible liquids / M. Santiago-Rosanno, M. Vignes-Adler, M. Valarde // *J. of colloid and interface science*. – 2001. – № 234. – P. 375–383.